 © 2010 ㈱島津ジーエルシー

HARF column™-PCB 取扱説明書

[P/N ： GLC-HARF-20S（20 セット） / GLC-HARF-100S（100 セット）]

 © 2010 ㈱島津ジーエルシー

本製品をご使用になる前に

必ずこの取扱説明書を読んでいただき、記載内容にしたがって正しく使用してください。

注意事項

- 有機溶媒や試料を取り扱う際は、保護衣、保護メガネ、保護手袋などの保護具を必ず着用してください。
- 有機溶媒を取り扱う際は、室内の換気を十分に行って下さい。また、引火性があり爆発の危険性があるため火気の使用は厳禁です。

おことわり

- 本書記載内容は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがございます。なお、分析を行うに際しましては、絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル（平成22年1月環境省廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課）をご確認下さい。
- 許可無く本取扱説明書の記載内容の一部または全部を転載・複製することを禁じます。

目次

■ 概要 3
■ セット内容 3
■ 適用範囲 3
■ 1. 分析手順
1-1 測定操作の選択 4
1-2 A グループ測定フロー 4
B グループ測定フロー 5
C グループ測定フロー 6
1-3 *HARF* column™-PCB の操作例..... 7
■ 2. GC/ECD 測定例 9
■ 【参考】油種判別について
トランス油の油種判別 10
コンデンサ油の油種判別 11
■ 営業連絡窓口/お問合せ先 12
■ 【参考資料】KC-Mix 100ng/mL＋#189 & #209 クロマトグラムと
KC-Mix 中 PCB 異性体存在比[CB_0%]と塩素数、異性体名（IUPAC No.）

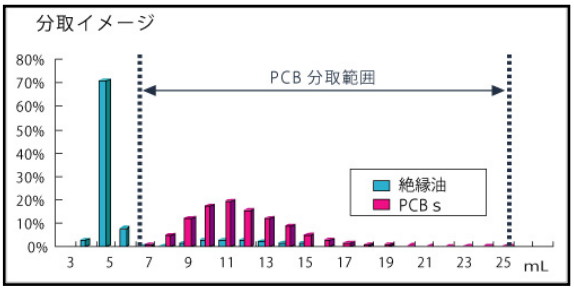
 © 2010 ㈱島津ジーエルシー

HARF column™–PCB

***HARF* column™–PCB** とは、絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル（平成22年1月環境省廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課）“ 高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器(GC/ECD)法 ” に記載されている硝酸銀シリカゲル/シリカゲル積層カラムを製品化した前処理カラムです。ディスポーザブルタイプのため、**サンプル間のコンタミネーションを低減し、低コスト**（使用溶媒の削減、作業時間の短縮と効率化）、**省スペース**（限られた空間を有効利用）といった特徴を有し、生産性を格段に向上させます。

■ 概要

鉱油は、大部分の無極性・低極性化合物（パラフィン、ナフテンなど）と、一部の芳香族炭化水素類により構成されます。試料を硫酸で処理し、***HARF* column™–PCB** を用いて極性・低極性化合物と PCB を効率よく分離分取します。



■ セット内容

① シリンジリザーバー
② インレットジョイント
③ エア抜き用ガラス管
④ ***HARF* column™–PCB**（アウトレットジョイント付）

■ 適用範囲

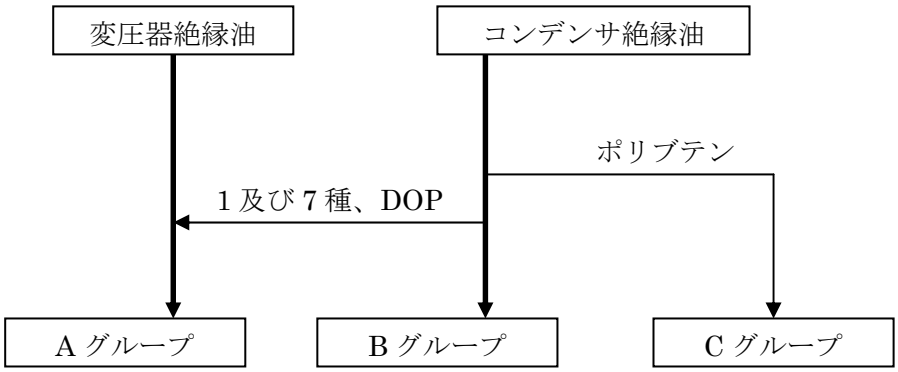
電気絶縁油（JIS C 2320）には、7 種類の絶縁油が記載されています。***HARF* column™–PCB** は、これらすべての絶縁油に加え、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）に使用することができます。

適用可能な絶縁油種		用途
1 種	鉱油	トランス、コンデンサ、OF ケーブル
2 種	アルキルベンゼン	コンデンサ、OF ケーブル
3 種	ポリブテン	コンデンサ、OF ケーブル
4 種	アルキルナフタレン	コンデンサ
5 種	アルキルジフェニルアルカン	コンデンサ
6 種	シリコーン油	トランス
7 種	1 種絶縁油と 2 種絶縁油の混合絶縁油	トランス、コンデンサ、OF ケーブル
JIS C 2320 規格外	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）	コンデンサ

（注）製造ロットや、ご使用いただく実験室環境（実験室温など）により、分離性能に影響を及ぼすことが考えられます。ご使用に際しましては、使用環境に合わせた使用条件のご検討をお願いいたします。

1. 分析手順 （絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアルより）

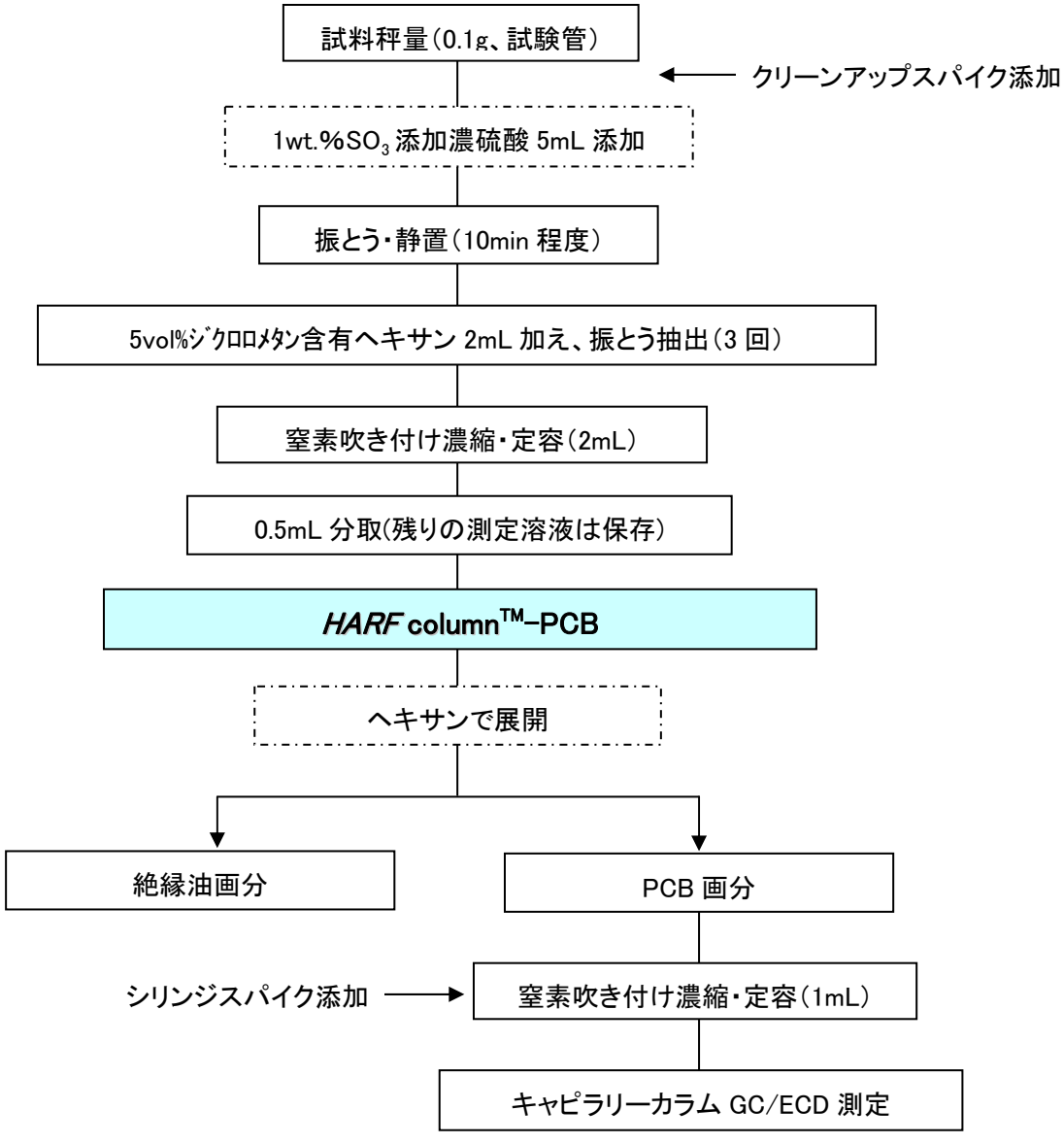
1－1 測定操作の選択



1－2 分析操作フロー

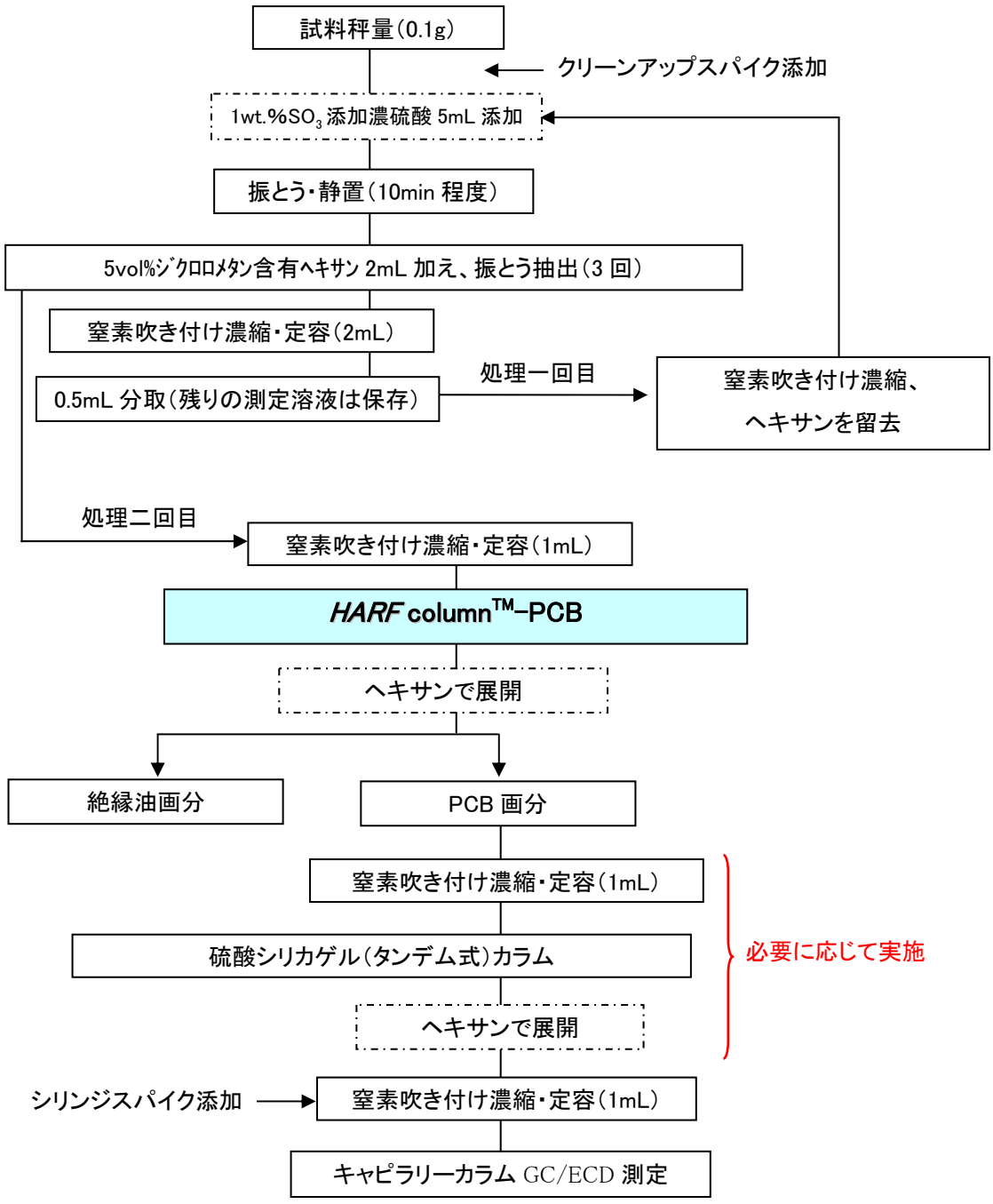
・Aグループ測定フロー

対象油種 ： 1 種（鉱油）、6 種（シリコーン油）、7 種（1 種と 2 種の混合）、DOP



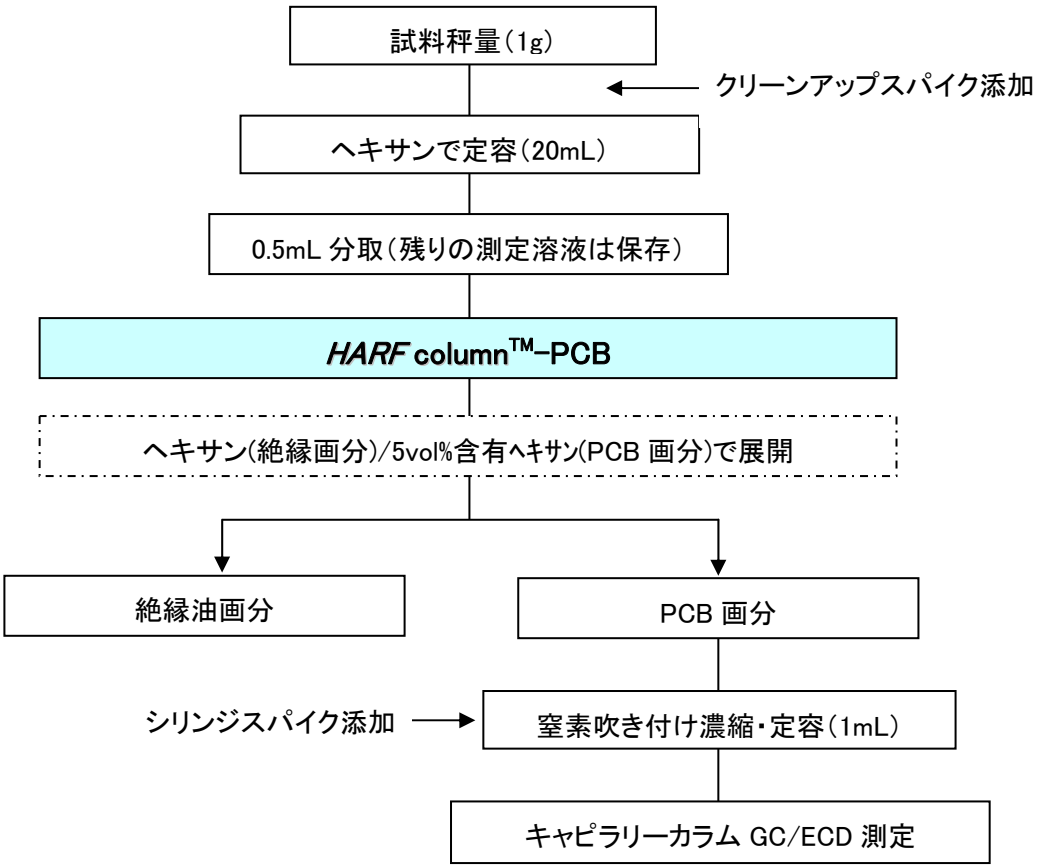
・B グループ測定フロー

対象油種 ： 2 種（アルキルベンゼン）、4 種（アルキルナフタレン）、5 種（アルキルジフェニルアルカン）



・C グループ測定フロー

対象油種 ： 3種（ポリブテン）



1－3 *HARF* column™–PCB の操作例

・ 商品の品質には万全を期しておりますが、万が一資材に割れやヒビを確認した場合はその機材を使用しないでください。
・ 未使用の *HARF* column™–PCB は、アルミ袋の封をしてデシケータで保管してください。

① 組み立て

カラム上端のキャップをはずし、インレットジョイントをカラム上側に押し込んでください。

② コンディショニング

シリンジリザーバーにヘキサン約 20mlをいれ、インレットジョイントにセットします。

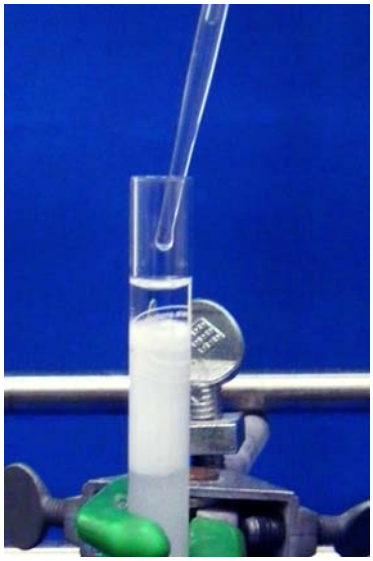
ピストンで加圧しながらカラムにヘキサンを通液し、コンディショニングを行います。このとき、必ずアウトレットジョイント部分をしっかり手で保持して通液を行ってください。通液時には、空気が入らないように注意してください。

コンディショニング後は、シリンジリザーバーをはずし、カラム本体をクランプなどで垂直に固定します。

コンディショニングの際、シリンジリザーバーのピストンが固く扱いにくいと感じられる場合は、コンディショニング専用に 30mL～50mL のガラス製シリンジをお使いください。

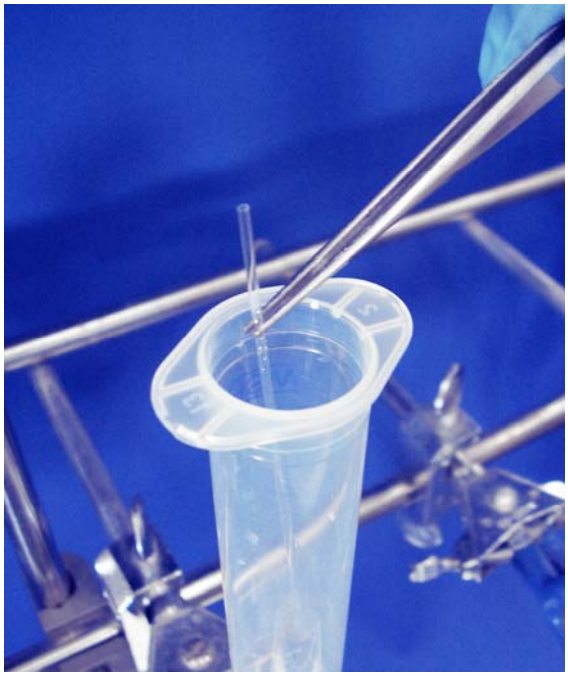
また、コンディショニング後に脱脂綿と充填材の間や充填材の中間部に空隙が空いた場合は、試料添加前にカラムの下端(アウトレットジョイント)をしっかり保持しながら、カラム上端から清浄なガラス棒・マイクロスパチュラ等で押して空隙をなくしてください。後工程の展開液(ヘキサン)の滴下がスムーズになります。

③ 試料添加



インレットジョイントを取り外し、あらかじめ前処理を行った試料溶液から 0.5ml をホールピペット等で正確に分取し、カラム上端に添加します。

④ シリンジリザーバーの接続



インレットジョイントをカラムの上端に接続します。シリンジリザーバーからピストンを引き抜き、リザーバーアダプターに再接続します。

エア抜き用ガラス管を接続部に差し込みます。ピストンの先端を通って、カラム上端の脱脂綿の上に乗るように入れてください。(写真参照)

⑤ 溶出

添加した試料溶液が *HARF* column™-PCB の充填材に浸透していることを確認後、リザーバーにヘキサン 6ml※を添加し、自然落下で全量滴下させます。得られた液は絶縁油画分となりますので廃棄します。

次に、回収用の試験管をカラム下端にセットし、リザーバーにヘキサン 15ml※を添加します。自然落下で分画を行い、溶媒をすべて回収します。

※使用溶媒量は目安です。製造ロットや、ご使用いただく実験室環境(実験室温など)により、分離性能に影響を及ぼすことが考えられます。ご使用に際しましては、使用環境に合わせた使用条件のご検討をお願いいたします。

カラムの形状(管径が細く、長さが長い)により、コンディショニング後、前捨て後に連続して溶媒を入れなくてもカラム内での液切れがおこりにくくなっております。また、使用液量はカラムへの添加量でご確認下さい。滴下後の回収溶媒量は気化などにより変動することが考えられます。

回収した溶液を窒素気流などで濃縮・定量し、測定機器(GC/ECD)により分析を行います。

なお、本製品 ***HARF* column™-PCB** ならびに前処理で使用する消耗品につきましては、
株式会社島津ジーエルシーのホームページにてご確認いただけます。
株式会社島津ジーエルシー WEB サイト: https://solutions.shimadzu.co.jp/glc/index.html

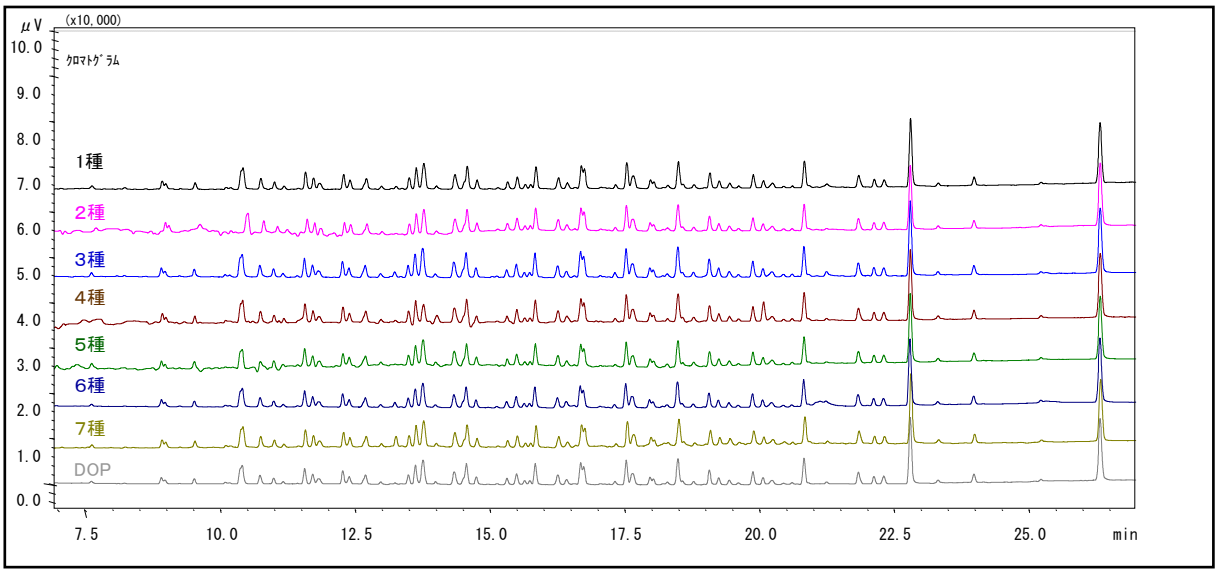
2. GC/ECD 測定例

・キャピラリー GC カラム（ 内径 0.32mm ）を用いた測定例

PCB を含まない各種絶縁油に PCB 標準品（カネクロール等量混合品、KC-300,400,500,600）をそれぞれ 0.5 mg/kg（合計 2mg/kg）となるように添加し、1,6,7,DOP は A グループ、2,4,5 種は B グループ（硫酸シリカ（タンデム式）カラム処理省略）、3 種は C グループの行程で前処理を行い GC-ECD による測定を行いました。

装置	GC-2010、スプリット注入 （スプリット比 1:3）
カラム	Rtx-5MS、0.32mm × 30m × 0.25 μ m、P/N:12624 (Restek 社製)
試料注入量	2 μ L
カラム槽温度	150℃（1min） → 5℃/min → 270℃
気化室温度	250℃
検出器温度	320℃
キャリアーガス	He、42cm/min （線速度一定）
メイクアップガス	N_2、40mL/min

【各油種での測定例】



使用カラム：Rtx-5MS、0.32mm × 30m, 0.25 μ m d.f. (Restek 社製)

【参考】スプリットレス注入法を使用する場合の条件

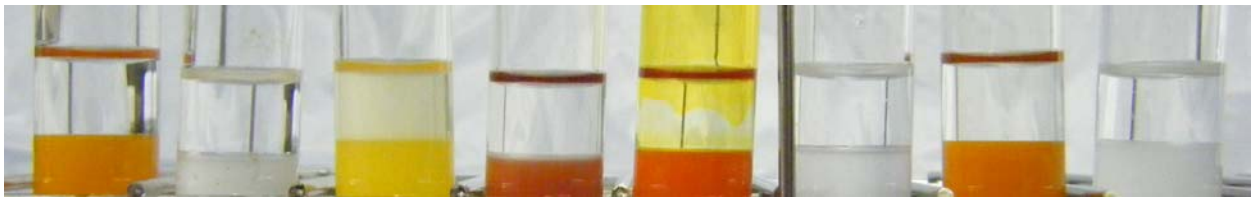
試料注入方法	スプリットレス注入法 （スプリットの出口開放：1min 後、スプリット比 1:15）
カラム	Rtx-5MS、0.32mm × 30m × 0.25 μ m、P/N:12624 (Restek 社製)
試料注入量	1 μ L または 2 μ L
カラム槽温度	100℃（1min） → 30℃/min → 160℃→ 5℃/min → 270℃
気化室温度	250℃
検出器温度	320℃
キャリアーガス	He、42cm/min （線速度一定）
メイクアップガス	N_2、40mL/min

【参考】油種判別について

硫酸を加えて振り混ぜたもの

1 種　2 種　3 種　4 種　5 種　6 種　7 種　DOP

c. ヘキサンを加えて振り混ぜた後、放置



1 種　2 種　3 種　4 種　5 種　6 種　7 種　DOP

[写真1. 各油種(新油)での色合いでの例]

■ トランス油の油種判別

各油種ともに、前処理方法は同じです。(前処理フロー図参照)

1 種及び 7 種:オレンジ色(新油)～褐色・黒色(使用済み、履歴の古いものなど)に呈色。

6 種:硫酸層が透明～やや白濁。

b. 硫酸を加えて振り混ぜたもの

1 種　6 種　7 種

c. ヘキサンを加えて振り混ぜた後、放置

1 種　6 種　7 種

[写真 2. トランス油での色合いの例]

[写真 3. 使用済み鉱油(1 種または 7 種)での着色の例]

■ コンデンサ油の油種判別

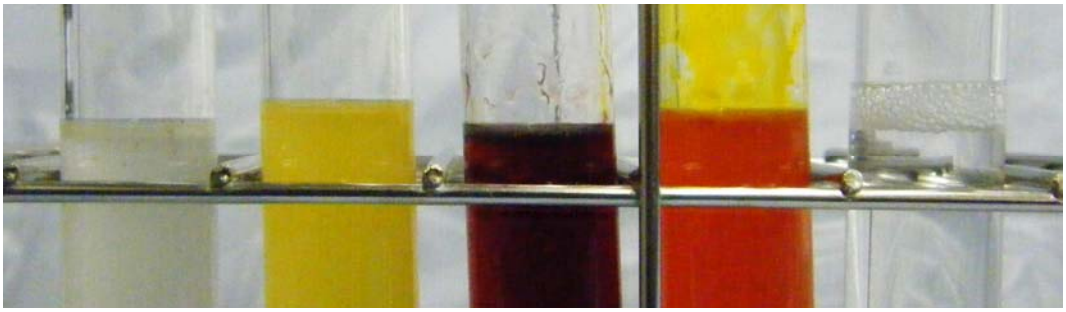
2 種:硫酸層が白濁し、振とうにより非常に泡立ちます(界面活性剤の影響)。油層(アルキルベンゼンスルホン酸層)が生じます。

3 種:抽出溶媒を加え振とうすると、全体が乳化した状態になります。しばらく静置すると、溶媒層−エマルジョン層−硫酸層の 3 層に分離(界面ははっきりと別れない)します。

4 種:硫酸添加後は明るい黄色～やや緑掛かった黄色、その数十秒から後数分で紫色に呈色します。

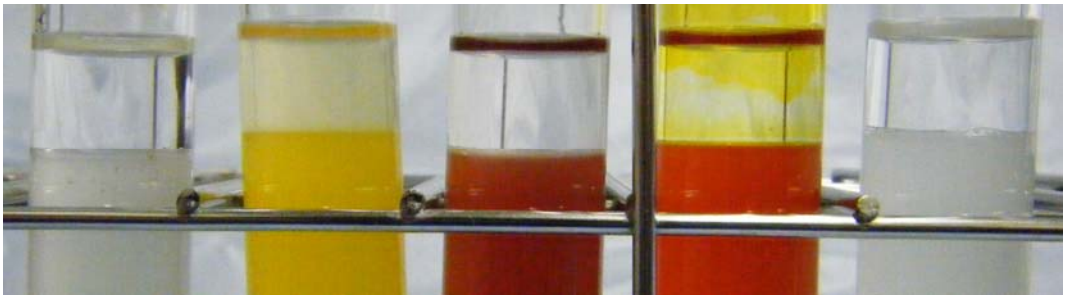
5 種:鮮やかな黄色～オレンジ色。試験管表面にも着色が付く点が 1 種及び 7 種と大きく異なります。

DOP:硫酸添加直後は透明～白濁、時間と共に薄い黄色に呈色します。2 種に比べ泡立ちは少ないです。



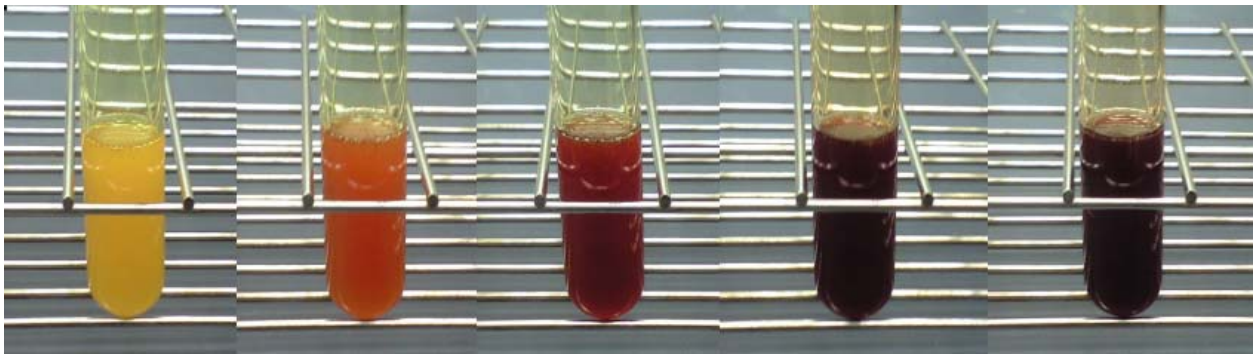
2 種　　3 種　　4 種　　5 種　　DOP

[写真 4.　硫酸を加えて振り混ぜたものの例]



2 種　　3 種　　4 種　　5 種　　DOP

[写真 5.　ヘキサンを加えて振り混ぜた後、放置]



硫酸添加～振とう直後　　1～2 分程度放置

[写真 6.　4 種での硫酸を加えて振り混ぜた時の色合いの変化の例]

■ 営業連絡窓口 / お問合せ先

本製品ならびにクロマト消耗品に関するお問合せは，株式会社島津ジーエルシーまでお気軽にご連絡ください。専門スタッフがご相談に対応いたします。

東日本営業部
東京都台東区台東 2-7-1　安藤ビル 3F
TEL : 03-5835-0120
FAX : 03-5835-0124

西日本営業部
大阪市北区紅梅町 6-20　倉橋ビル 4F
TEL : 06-6242-2620
FAX : 06-6357-0760

なお、本製品 ***HARF* column™-PCB** ならびに前処理で使用する消耗品につきましては、
株式会社島津ジーエルシーのホームページにてご確認いただけます。
株式会社島津ジーエルシー WEB サイト: https://solutions.shimadzu.co.jp/glc/index.html

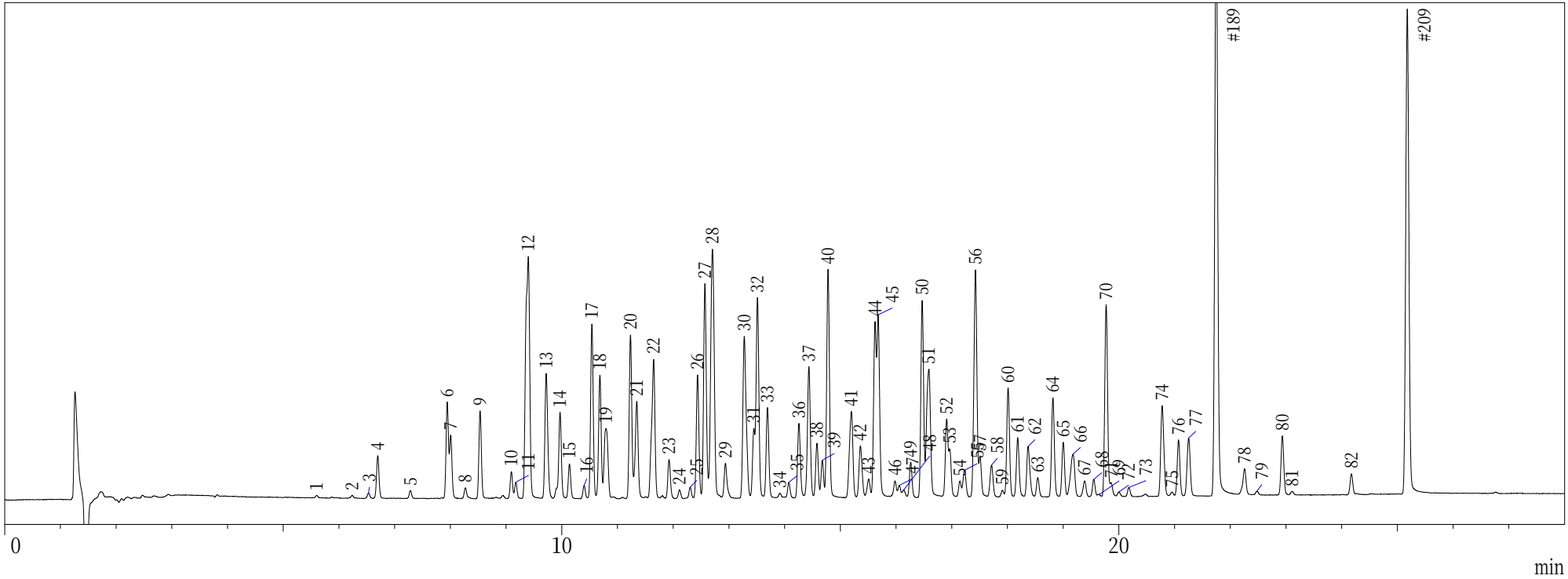
【参考資料】

KC-Mix　100ng/mL＋#189&#209 クロマトグラムと

KC-Mix 中 PCB 異性体存在比[CB_0%]と塩素数、異性体名(IUPAC No.)

ＰＣＢ（ポリ塩化ビフェニル）の分析（Rtx-5MSキャピラリカラムによるスプリット注入法）ー全体クロマトグラム[GC-2010 Plus]

ヘキサンで希釈したPCB標準液[KC-300:400:500:600=1:1:1:1　100ng/mL + #189 & #209 10ng/mL添加]　２μＬをｽﾌﾟﾘｯﾄ注入法(SPL-R=1:3)で分析したクロマトグラムです。
ｷｬﾘｱｶﾞｽにはHeを使用しています。絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル(第1版)記載の測定条件と同一条件で測定を行いました。
本分析条件において、PCB全異性体を定性し、各ピークのCB0(%)を設定しました。ｶﾗﾑは、メーカーやﾛｯﾄ間差が大きく、分離が異なる場合があります。



分析条件

<分析ﾗｲﾝ 1>

[ｶﾗﾑ情報]
ｶﾗﾑ名称	: Rtx-5MS
長さ	: 30.0 m
内径	: 0.32 mm ID
液相の膜厚	: 0.25 μm

[試料気化室 SPL1]
気化室温度	: 250.0 ℃
ｷｬﾘｱｶﾞｽ	: He
注入ﾓｰﾄﾞ	: ｽﾌﾟﾘｯﾄ
ｶﾗﾑ流量	: 2.22 mL/min
線速度	: 42.0 cm/sec
ｽﾌﾟﾘｯﾄ比	: 3.0
ﾊﾟｰｼﾞ流量	: 3.0 mL/min
制御ﾓｰﾄﾞ	: 線速度

[ｶﾗﾑｵｰﾌﾞﾝ]
=ｶﾗﾑｵｰﾌﾞﾝ温度ﾌﾟﾛｸﾞﾗﾑ=
合計時間 : 28.00 min

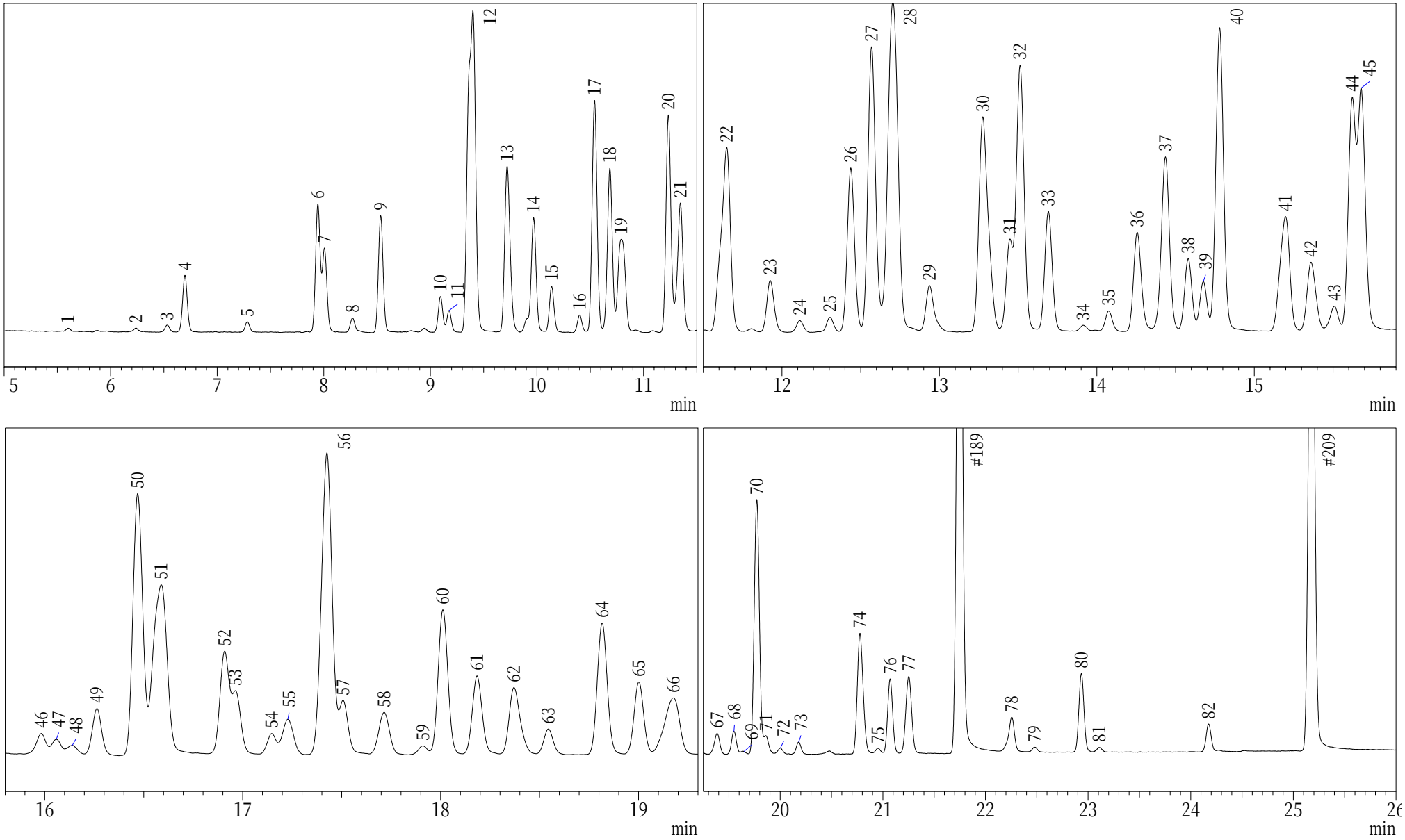
	ﾚｰﾄ(℃/min)	温度(℃)	ﾎｰﾙﾄﾞ時間(min)
	------	150.0	1.00
1	5.0	270.0	3.00

[検出器 ﾁｬﾝﾈﾙ 1 ECD1]
検出器温度	: 320.0 ℃	
電流	: 1.00 nA	
ﾒｲｸｱｯﾌﾟｶﾞｽ	: N2/Air	→使用ガスはN2
ﾒｲｸｱｯﾌﾟ流量	: 30.0 mL/min	

使用標準試料[ジーエルサイエンス社製(Lot.No.は、ジーエルサイエンス社管理番号)]
KC-300[Lot.No. 1185] , KC-400[Lot.No. 0500] , KC-500[Lot.No. 0712] , KC-600[Lot.No. 0610]

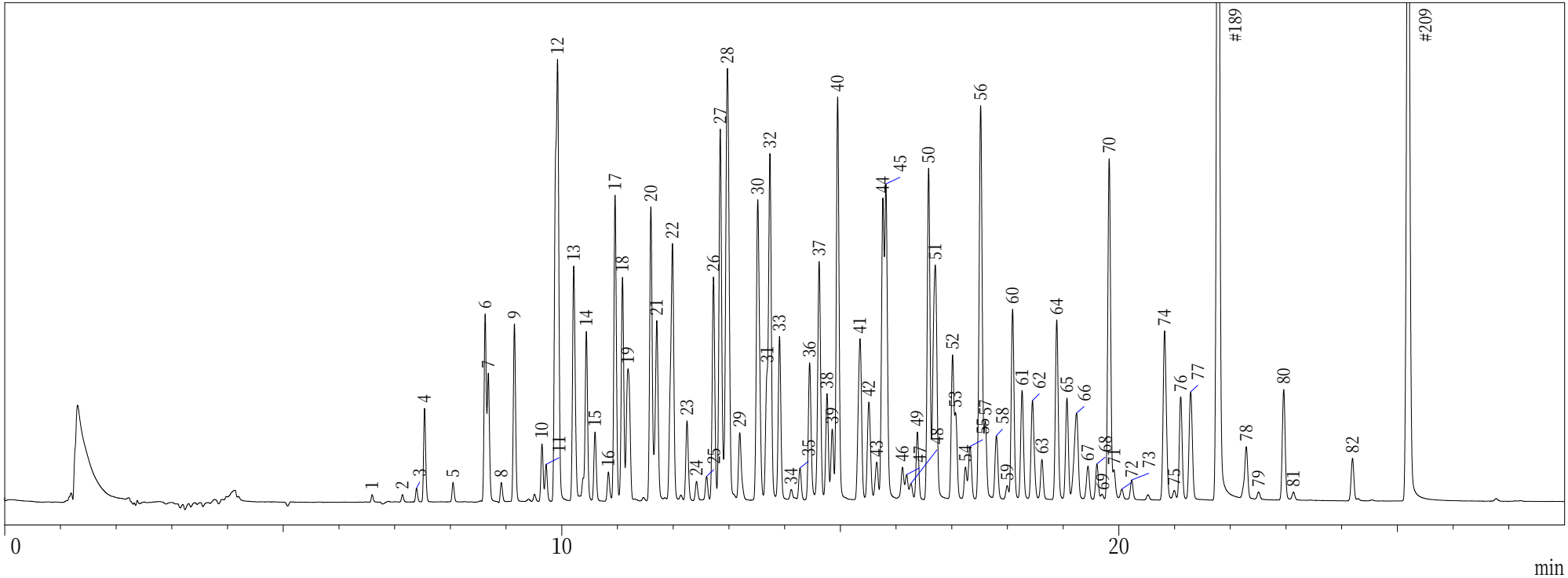
ＰＣＢ（ポリ塩化ビフェニル）の分析（Rtx-5MSキャピラリカラムによるスプリット注入法）ー拡大クロマトグラム[GC-2010 Plus]

ヘキサンで希釈したPCB標準液[KC-300:400:500:600=1:1:1:1　100ng/mL + #189 & #209 10ng/mL添加]　２μＬをスプリット注入法(SPL-R=1:3)で分析したクロマトグラムです。
キャリアガスにはHeを使用しています。絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル(第1版)記載の測定条件と同一条件で測定を行いました。
本分析条件において、PCB全異性体を定性し、各ピークのCB0(%)を設定しました。カラムは、メーカーやロット間差が大きく、分離が異なる場合があります。



ＰＣＢ（ポリ塩化ビフェニル）の分析（Rtx-5MSキャピラリカラムによるスプリッレス注入法）ー全体クロマトグラム[GC-2010 Plus]

ヘキサンで希釈したPCB標準液[KC-300:400:500:600=1:1:1:1　100ng/mL + #189 & #209 10ng/mL添加]　２μＬをスプリットレス注入法で分析したクロマトグラムです。
キャリアガスにはHeを使用しています。絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル(第1版)記載の測定条件と同一条件で測定を行いました。
本分析条件において、PCB全異性体を定性し、各ピークのCB0(%)を設定しました。カラムは、メーカーやロット間差が大きく、分離が異なる場合があります。



分析条件

<分析ﾗｲﾝ 1>

[ｶﾗﾑ情報]

ｶﾗﾑ名称	: Rtx-5MS
長さ	: 30.0 m
内径	: 0.32 mm ID
液相の膜厚	: 0.25 μm

[試料気化室 SPL1]

気化室温度	: 250.0 ℃
ｷｬﾘｱｶﾞｽ	: He
注入ﾓｰﾄﾞ	: ｽﾌﾟﾘｯﾄﾚｽ
ｶﾗﾑ流量	: 2.43 mL/min
線速度	: 42.0 cm/sec
ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ時間	: 1.00 min
ﾊﾟｰｼﾞ流量	: 3.0 mL/min
制御ﾓｰﾄﾞ	: 線速度

[ｶﾗﾑｵｰﾌﾞﾝ]
=ｶﾗﾑｵｰﾌﾞﾝ温度ﾌﾟﾛｸﾞﾗﾑ=
合計時間 : 28.00 min

	ﾚｰﾄ(℃/min)	温度(℃)	ﾎｰﾙﾄﾞ時間(min)
	------	100.0	1.00
1	30.0	160.0	0.00
2	5.0	270.0	3.00

[検出器 ﾁｬﾝﾈﾙ 1 ECD1]

検出器温度	: 320.0 ℃	
電流	: 1.00 nA	
ﾒｲｸｱｯﾌﾟｶﾞｽ	: N2/Air	→使用ガスはN2
ﾒｲｸｱｯﾌﾟ流量	: 30.0 mL/min	

使用標準試料[ジーエルサイエンス社製(Lot.No.は、ジーエルサイエンス社管理番号)]
KC-300[Lot.No. 1185] , KC-400[Lot.No. 0500] , KC-500[Lot.No. 0712] , KC-600[Lot.No. 0610]

ＰＣＢ（ポリ塩化ビフェニル）の分析（Rtx-5MSキャピラリカラムによるスプリットレス注入法）ー拡大クロマトグラム[GC-2010 Plus]

ヘキサンで希釈したPCB標準液[KC-300:400:500:600=1:1:1:1　100ng/mL + #189 & #209 10ng/mL添加]　２μＬをスプリットレス注入法で分析したクロマトグラムです。
キャリアガスにはHeを使用しています。絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル(第1版)記載の測定条件と同一条件で測定を行いました。
本分析条件において、PCB全異性体を定性し、各ピークのCB0(%)を設定しました。カラムは、メーカーやロット間差が大きく、分離が異なる場合があります。

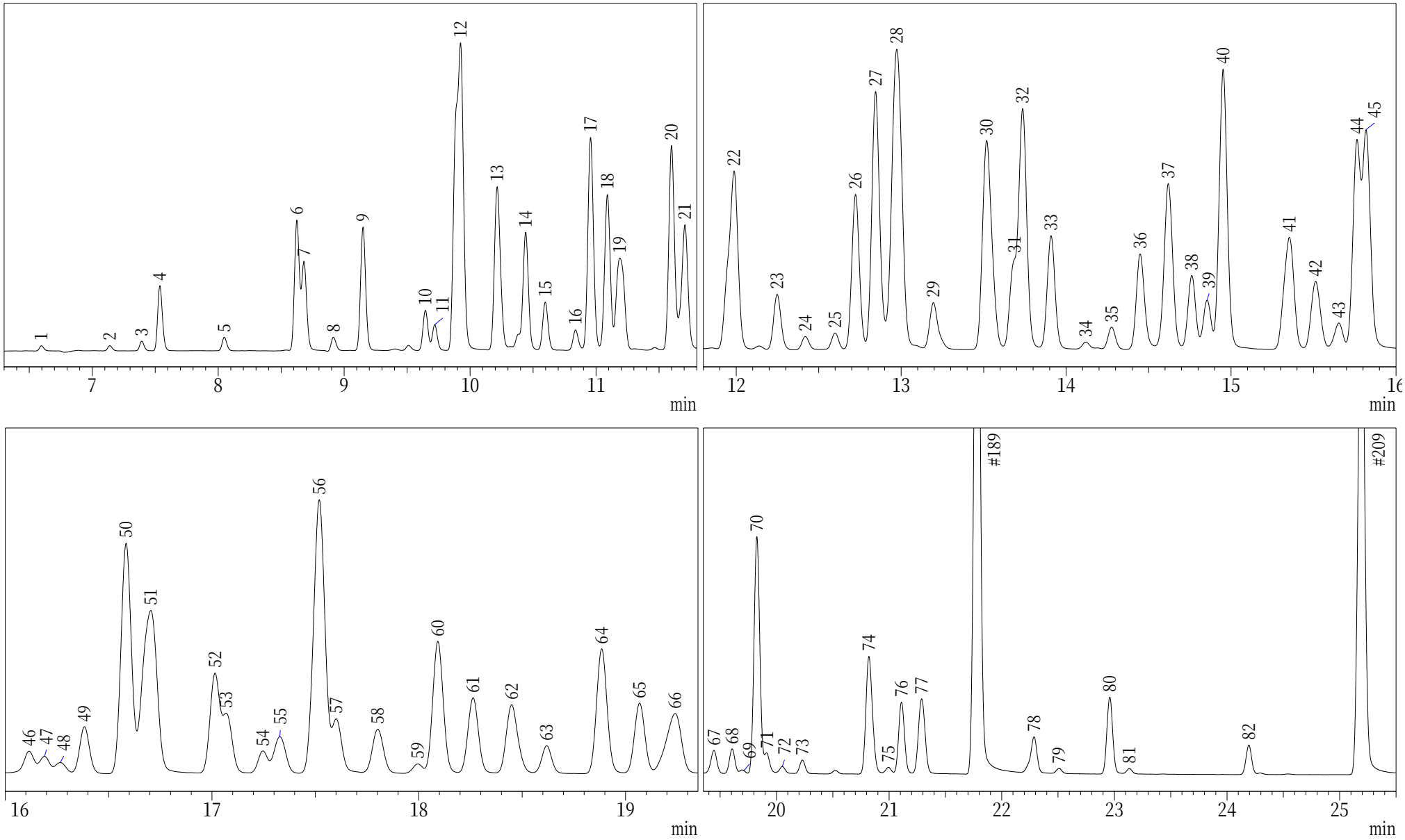


表 KC-Mix 中 PCB 異性体存在比[CB_0%]と塩素数、異性体名(IUPAC No.)

Peak No.	CB_0%	塩素数	異性体名(IUPAC No.)
1	0.352	2	#10/#4
2	0.052	2	#7/#9
3	0.153	2	#6
4	1.228	2	#8/#5
5	0.199	3	#19
6	2.655	3	#18
7	1.360	3	#15/#17
8	0.148	3	#24/#27
9	1.588	3	#16/#32
10	0.364	3	#26
11	0.179	3	#25
12	6.006	3	#31/#28/#50
13	2.397	3	#21/#33/#20/#53
14	1.186	3	#22/#51
15	0.451	4	#45
16	0.179	4	#46
17	3.313	4	#52
18	1.834	4	#43/#49
19	1.360	4	#47/#48
20	2.366	4	#44
21	1.714	3	#37/#59/#42
22	2.222	4	#71/#41/#64/#68
23	0.447	4	#40/#57/#103
24	0.092	4	#67/#100
25	0.097	4	#63
26	1.478	4	#74#94
27	3.016	4	#70/#76
28	5.176	5	#66/#98/#102/#93/#95/#88
29	0.422	5	#55/#91
30	2.426	4	#56/#60/#92
31	0.752	5	#84
32	3.606	5	#89/#101/#90/#113
33	1.099	5	#99
34	0.036	5	#119/#112
35	0.156	5	#83/#108
36	0.952	5	#97
37	1.616	5	#81/#116/#117/#87/#115
38	0.522	5	#85
39	0.679	6	#136
40	3.220	5	#77/#110/#154
41	1.746	6	#82/#151
42	0.892	6	#124/#135/#144
43	0.193	5	#107/#109/#147
44	4.185	6	#123/#139/#149
45	2.013	5	#118/#106/#140
46	0.222	6	#143/#134
47	0.092	5	#114
48	0.079	6	#122/#131/#133
49	0.496	6	#146
50	4.174	6	#153
51	2.337	5	#105/#132
52	1.060	6	#141
53	0.904	7	#179
54	0.132	6	#137
55	0.437	7	#130/#176
56	4.152	6	#164/#163/#138
57	0.356	6	#158
58	0.515	7	#126/#129/#178
59	0.083	7	#166/#175
60	2.335	7	#182/#187
61	1.024	7	#183
62	0.606	6	#128/#167
63	0.264	7	#185
64	1.971	7	#174
65	1.009	7	#177
66	0.925	7	#156/#171/#202
67	0.234	8	#157/#173/#201
68	0.256	7	#172
69	0.037	8	#197
70	4.026	7	#180
71	0.154	7	#193
72	0.056	7	#191
73	0.144	8	#200
74	1.693	7	#170/#190
75	0.058	8	#198
76	1.024	8	#199
77	1.149	8	#203/#196
78	0.445	8	#195/#208
79	0.029	9	#207
80	0.948	8	#194
81	0.044	8	#205
82	0.231	9	#206
Σ CB_0%	99.828		

絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル(第 1 版)記載の測定条件と同一条件で測定を行いました。
本分析条件において PCB 全異性体を定性し、各ピークの CB_0%を設定しました。
同一分離パターンであれば上記 CB_0%を使用可能です。
化合物テーブルや同定テーブルの濃度欄に上記 CB_0%を設定して検量線を作成すれば、CB_2%を計算可能です。
塩素数毎にグルーピング設定を行うことで、絶縁油中 PCB の KC 種判別が簡単に行えます。
複数の異性体を含むピークの塩素数には、最も存在比率の多い異性体の塩素数を示しました。

分析条件は異なりますが、スプリット法、スプリットレス法とも分離パターン・ピーク No.は共通です。
5%フェニル系カラムには数種類の液相構造が存在し、それぞれで分離パターンが異なります。
例に示した CB_0%を使用する場合には、必ず Restek 社製の Rtx-5MS(0.32mmI.D.×30m , df=0.25μm) をご使用ください。

正確な定量計算のためには、CB(0)%算出に用いた標準試料と同一の試料を用いた検量線作成 (K 値計算) を行なう必要があります。
上記 CB(0)%はジーエルサイエンス社製の標準試料を用いて算出しており、ご使用の際には必ず現在ジーエルサイエンス社販売の標準試料を用いて検量線を作成してください。
使用標準試料[ジーエルサイエンス社製(Lot.No.は、ジーエルサイエンス社管理番号)]
KC-300[Lot.No.1185] , KC-400[Lot.No.0500] , KC-500[Lot.No.0712] , KC-600[Lot.No.0610]

GCsolution ご使用の場合には、島津製作所ホームページで公開されている"Shimadzu PCB-kit"が便利です。
PCB 濃度計算や KC 種判別には、野帳としても利用可能な Excel ファイル (Shimadzu PCB-kit に埋め込み) をご利用下さい。
絶縁油中微量 PCB 簡易定量法に関する島津製作所の URL http://www.an.shimadzu.co.jp/gc/support/faq/pcb.htm